Iranian Food Science and Technology Research Journal
Vol. 18, No. 1, Apr. May. 2022, p. 113- 127

نشریه پژوهشهای علوم و صنایع غذایی ایران
جلد ۱۸، شماره ۱، فروردین-اردیبهشت ۱۴۰۱ ص.۱۲۷-۱۱۳

Homepage: http://ifstrj.um.ac.ir

Full Research Paper

Photo-Modification of starch-oleic acid by TiO_2: investigation of food packaging properties

Rahmatollah Pourata[1], Hamid Jahangir-Esfahani[2], Iman Shahabi-Ghahfarrokhi[2*]

Received: 2020.10.07
Accepted: 2020.12.24

How to cite this article:
Pourata, R., Jahangir-Esfahani, H., Farhoosh, R., Shahabi-Ghahfarrokhi, I., (2022). Photo-Modification of starch-oleic acid by TiO2: investigation of food packaging properties. *Iranian Food Science and Technology Research Journal*. *18*(1), 113-127.

Abstract

Introduction: Among the bio-based materials which used in the food packaging, starch is interested as an ecofriendly material. This interest is mainly due to its acceptable film forming properties, easy access, renewability and low cost. Nevertheless, high hydrophilic and weak mechanical properties have been limited its utilization as a commercial packaging material. Many researches have been done to reduce hydrophilic properties of starch using chemical modification, irradiation, and composition with nanoparticles and other biopolymers. Most of the methods are based on blocking the hydroxyl groups of starch chains with hydrophobic agents, formation of emulsions and blocking of the pores. Fatty acids, such as oleic acid (OA) are lipid derivatives that can potentially improve the moisture barrier properties of hydrophilic films. OA is a yellow liquid at room temperature and miscible with biopolymer without further heating treatment. Due to the polar nature of biopolymers, OA needs to surfactant to get homogenous distribution in the matrix of biopolymers. On the other hand, OA is not very sensitive to oxidation which increases its safety in food packaging applications. Titanium dioxide (TiO_2) is an inert, cheap and nontoxic material with broad application as a food pigment and potential activity against a wide variety of microorganism due to its photocatalytic activity.TiO_2 is the most commonly used semiconductor, photocatalyst which activated by UV ray. The main purpose of the current study was modification of starch hydrophilicity using OA, nano-titanium dioxide and UV ray. In this study OA and TiO_2 added at the optimized condition and the solution was irradiated by UV ray.

Materials and Methods: A starch solution 5 (wt. %) in distilled water was prepared. This solution was mixed and heated (85 ˚C for 15 min) until the starch gelatinized. Thus, plasticizer (glycerol, 40 wt. % of dry base) was incorporated into the solution to achieve more-flexible films. OA 1(wt. % of dry base) mixed with Tween 80 as emulsifier (10 wt. % of the OA). This solution was mixed and heated (50 ˚C for 10 min). Then, 10 ml of distilled water was added to the solution, and homogenized by ultrasonic homogenizer (Dr. Hielscher, Teltow, Germany) for 7 min. The suspension of TiO_2 nanoparticles in water was prepared so that the final TiO_2 content in film specimens was 2 (wt % of dry base). The suspensions were stirred for 10 min, and homogenized by ultrasonic homogenizer for 60 min. The TiO_2 suspension was added to starch solution gradually and mixed for 10 min. Afterward, OA- Tween 80 solution was added to starch solution gradually and mixed for 10 min.

The starch solution containing TiO_2 and OA was homogenized by ultrasonic homogenizer for 7 min. Film forming solution placed under three UV-C lamps (8w, Phillips, Holland) at a distance of 5 cm. The solutions were stirred simultaneously with UV irradiation. After 0, 30, 60 and 90 min of UV exposure, the air bubbles were removed and the solutions were casted into flat, leveled, non-stick disposable 15 cm-Petri dishes. Each of the dishes were contain 43 g which dried for 48 hours at room temperature. All the film specimens were conditioned at 50-55% relative humidity and room temperature for 48 hours before subjected to further analysis.

Moisture content (MC), moisture absorption (MA), solubility in water (SW), water vapor permeability (WVP), surface properties, visual properties and mechanical properties of the film specimens were measured. The chemical structure of the films was investigated by FTIR spectroscopy.

---

1. Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Zanjan, Zanjan, Iran.
2. Department of Food Science and Engineering, Faculty of Agriculture, University of Zanjan, Zanjan, Iran.
(∗ Corresponding Author's Email: i.shahabi@znu.ac.ir)
DOI: 10.22067/IFSTRJ.2021.40178.0

Results and Discussion: The results shown that water contact angle of the starch film was increased by adding OA and TiO_2. But it was decreased after UV exposure of the starch-OA-TiO_2 solution. WVP of the starch based films was decreased by its composition with OA and TiO_2. But no change was observed after UV exposure of the starch-OA-TiO_2 compositions. MC of the starch-OA-TiO_2 film had no change, simultaneously.

However, the tensile strength and Young's modulus were decreased by adding OA-TiO_2. Elongation at break and tensile energy to break were increased, simultaneously. However, the mechanical properties of the starch-OA-TiO_2 nanocomposites were changed by UV exposure but these changes did not follow a specific trend.

Although, whiteness index (WI) and total color difference (ΔE) were not changed by OA-TiO_2 composition. But yellowness index (YI) was changed, simultaneously. After UV irradiation ΔE and YI were increased and WI was decreased. The results, demonstrated that the virgin starch-OA-TiO_2 composition was the best modification method to decrease the sensibility of starch based films to moisture as a packaging material. UV irradiation at short time (30 min) was the optimum condition to modify sensibility of the films to moisture and mechanical properties among the UV cured films.

Keywords: Hydrophobicity, Oleic acid, Starch, nano TiO_2, Ultraviolet ray.

Iranian Food Science and Technology Research Journal
Vol. 18, No. 1, Apr. May. 2022, p. 113- 127

نشریه پژوهشهای علوم و صنایع غذایی ایران
جلد ۱۸، شماره ۱، فروردین-اردیبهشت ۱۴۰۱ ص.۱۲۷-۱۱۳

مقاله علمی-پژوهشی

اصلاح کامپوزیت نشاسته-اسید اولئیک با استفاده از روش اصلاح نوری تشدیدیافته به کمک نانو دی‌اکسید تیتانیوم: بررسی خصوصیات کاربردی در بسته‌بندی مواد غذایی

رحمت اله پورعطا[۱]- حمید جهانگیر اصفهانی[۲]- ایمان شهابی قهفرخی[۳*]

تاریخ دریافت: ۱۳۹۹/۰۷/۱۶
تاریخ پذیرش: ۱۳۹۹/۱۰/۰۴

چکیده

در میان پلیمرهای زیست‌تخریب‌پذیر، استفاده از نشاسته به علت قیمت ارزان و دسترسی آسان از اهمیت به‌سزایی برخوردار است، اما به علت مقاومت کم و آبدوستی زیاد در این بیوپلیمر، هنوز استفاده از آن در صنعت بسته‌بندی عملیاتی نشده است. هدف از این پژوهش، اصلاح ویژگی‌های آبدوستی و مکانیکی فیلم نشاسته با استفاده هم‌زمان از اسید اولئیک، نانو دی‌اکسید تیتانیوم (TiO_2) و پرتو فرابنفش (UV-C) بود. در این پژوهش، محلولِ نشاسته- اسیداولئیک- TiO_2 تهیه؛ و به‌منظور بهبود خصوصیات کاربردی آن، این محلول در بازه‌های زمانی (صفر، ۳۰، ۶۰ و ۹۰ دقیقه) توسط پرتو UV-C اصلاح گردید، سپس فیلم آن به روش قالب‌گیری محلول تهیه شد. جهت بررسی خصوصیات کاربردی فیلم در بسته‌بندی مواد غذایی ضخامت، مقاومت مکانیکی، زاویه تماس، نفوذپذیری نسبت به بخارآب، جذب رطوبت، محتوای رطوبت و حلالیت فیلم‌ها مورد بررسی قرار گرفتند. آزمون‌ها در قالب طرح کاملا تصادفی اجرا، و نتایج آن به روش دانکن مورد مقایسه قرار گرفتند. نتایج نشان دادند، که با افزودن اسید اولئیک و TiO_2 به محلول نشاسته، زاویه تماس به‌طور قابل‌ملاحظه‌ای از ۷۲/۲۶ به ۹۰/۳۴ درجه افزایش و نفوذپذیری نسبت به بخارآب و جذب رطوبت فیلم‌های نشاسته‌ای کاهش می‌یابد. در مطالعه خواص مکانیکی نیز مشاهده شد که با افزودن اسید اولئیک و TiO_2، مقاومت کششی و الاستیسیته کاهش و کشش‌پذیری و انرژی کششی تا لحظه پاره شدن افزایش یافته است. با اعمال پرتودهی در بازه زمانی کوتاه‌مدت (۳۰ دقیقه)، تمامی پارامترهای مربوط به خواص مکانیکی افزایش، و حلالیت به آب و جذب رطوبت فیلم‌های نشاسته‌ای کاهش یافتند. به‌نظر می‌رسید، استفاده همزمان از UV-C و TiO_2 باعث بهبود اثر پرتو UV-C جهت ایجاد اتصالات عرضی در ماتریس بیوپلیمر به صورت نشاسته- نشاسته و نشاسته- اسید اولئیک شود؛ با این حال، استفاده از TiO_2 باعث تشدید اثر پرتوی UV-C و تسریع تغییرات آن در بازه زمانی کوتاه‌تری (۳۰ دقیقه) شد. به‌طور کلی به‌منظور بهبود خاصیت آبگریزی وخواص مکانیکی فیلم نشاسته، استفاده از اسید اولئیک و TiO_2 به‌صورت توأم بهترین نتایج این پژوهش را در برداشته است. از این رو یک گام رو به جلو برای استفاده صنعتی از نشاسته در بسته‌بندی مواد غذایی به حساب می‌آید.

واژه‌های کلیدی: آب‌گریزی، اسید اولئیک، نشاسته، نانو TiO_2، UV

مقدمه

امروزه استفاده از پلاستیک‌های سنتتیک در صنعت بسته‌بندی مشکلات زیادی از جمله: آلودگی محیط زیست، عدم تجزیه سریع و مصرف آن‌ها توسط جانداران مختلف را به دنبال داشته است. از این رو، صنعت بسته‌بندی به دنبال راهکارهای مؤثری جهت جایگزین کردن پلیمرهای طبیعی و زیست‌تخریب‌پذیر به‌جای پلیمرهای نفتی است (Ghanbarzadeh et al., 2008). در تحقیقات گسترده‌ای از بیوپلیمرهایی همچون: کیتوزان (Vargas *et al.*, 2010)، پروتئین سویا (Gennadios *et al.*, 1998)، پروتئین آب پنیر (Hassannia et al., 2015) و کربوکسی متیل سلولز (Ghanbarzadeh *et al.*, 2009) در تهیه پلیمرهای زیست تخریب‌پذیر استفاده شده است. قابل ذکر است، که در میان این بیوپلیمرها، استفاده از ماده‌ای که از لحاظ اقتصادی مقرون به صرفه و دسترسی به آن آسانتر باشد، از اهمیت بالاتری برخوردار است. (Ozdemir *et al.*, 2004). نشاسته یکی از ارزان‌ترین و در دسترس‌ترین مواد موجود در طبیعت است، که به وفور یافت می‌شود. نشاسته به‌دلیل قابلیت تشکیل فیلم، زیست‌تخریب‌پذیری و قابلیت تجدیدپذیری در طبیعت، از اهمیت خاصی برخوردار است (Jahangir-Esfahani et al., 2018)، اما به علت ماهیت آبدوستی بالا و مقاومت مکانیکی ضعیف، کمتر در بسته‌بندی مواد غذایی مورد استفاده قرار می‌گیرد (Jamal Abadi *et al.*, 2015; Linthorst, 2010).

۱- استادیار، گروه شیمی، دانشگاه زنجان، زنجان، ایران.
۲ و ۳- به‌ترتیب دانش‌آموخته کارشناسی ارشد و استادیار، گروه علوم و صنایع غذایی، فناوری مواد غذایی، دانشگاه زنجان، زنجان، ایران.
(* ایمیل نویسنده مسئول: i.shahabi@znu.ac.ir)
DOI: 10.22067/IFSTRJ.2021.40178.0

روغن‌ها و اسیدهای چرب به دلیل ماهیت آب‌گریزی بالا، موجب افزایش ماهیت آبگریزی فیلم‌های نشاسته‌ای می‌شوند (Ghanbarzadeh *et al.*, 2011). در این روش، امولسیون نشاسته با اسید چرب ساخته می‌شود. به این ترتیب اسید چرب در ماتریس پلیمر قرار گرفته و با ایجاد اتصالات عرضی، نفوذپذیری نسبت به بخارِآب در پلیمر کاهش می‌یابد (Slavutsky et *al.*, 2015)

پرتو UV-C، به علت طول‌موج کوتاه و بسامد زیاد، پرانرژی‌ترین نوع پرتو فرابنفش محسوب می‌شود و قدرت تخریبی آن بالاتر است (Kovacs *et al.*, 2014). با تابش این پرتو به محلول نشاسته، به علت ایجاد رادیکال‌های آزاد و تغییر پیوندها، ویژگی‌های پیکری زنجیره نشاسته تغییر می‌کند که در نتیجه این تغییرات، خواص فیزیکی و شیمیایی فیلم نشاسته تا حدودی بهبود می‌یابد (Goudarzi *et al.*, 2017; Campos *et al.*, 2012).

دی‌اکسید تیتانیوم (TiO_2)، نوعی اکسید فلزی خنثی و نیمه‌هادی است، که به دلیل سمیت کم، پایداری بالا، سازگاری زیستی فوق‌العاده و واکنش‌پذیری نوری، جایگاه ویژه‌ای در صنعت شیمی و پلیمر پیدا کرده است (Li *et al.*, 2013). TiO_2 معمولاً در مقیاس نانومتری استفاده می‌شود. این ویژگی TiO_2 سبب شده تا با افزایش نسبت سطح به حجم، میزان فصل مشترک بین سطح نانوذره و ماتریس پلیمر افزایش یابد، به‌این‌ترتیب تخلخل و فضای خالی بین پلیمری، با نانو ذرات پر می‌شود و مسیری غیرمستقیم برای عبور مولکول‌های آب ایجاد می‌شود (Li *et al.*, 2007). TiO_2 دارای دو باند ظرفیت (پر از الکترون) و هدایت (خالی از الکترون) است. بین این دو باند فاصله خاصی قرار دارد، که تحت تابش پرتو UV-C با طول‌موج کمتر از ۳۸۷ نانومتر، الکترون‌های موجود در لایه ظرفیت TiO_2 برانگیخته‌شده و به لایه هدایت منتقل می‌شوند؛ این حالت بسیار ناپایدار و فعال برای TiO_2 محسوب می‌شود (Linsebigler, 1995). طی برانگیخته شدن الکترون‌ها، در لایه ظرفیت حفره‌های خالی ایجاد شده که پس از واکنش با آب، موجب تولید رادیکال‌های آزاد می‌شوند، به این ترتیب اگر ترکیبی در مجاورت TiO_2 باشد، امکان بروز واکنش‌های اکسیداسیون و احیاء در آن ترکیب فراهم می‌گردد (Li *et al.*, 2011).

اخیراً پژوهش‌های متعددی در مورد اصلاح نشاسته انجام شده است (Goudarzi *et al.*, 2018; Almasi *et al.*, 2009; Kim *et al.*, 2008; Shahabi Ghahfarrokhi, 2018). آنچه که باعث جلب توجه بیشتر به این روش‌های اصلاحی می‌شود، سهل‌الوصول بودن، اقتصادی بودن و سرعت بالای این روش‌ها در کنار کارایی مطلوب آن‌ها است. اگرچه قبلا تأثیر پرتوی فرابنفش (Goudarzi *et al.*, 2017)، اسید اولئیک (Jahangir-Esfahani et al., 2020) و TiO_2 (Li *et al.*, 2013) به‌صورت جداگانه و در اصلاح بیوپلیمرهای مشابه مورد بررسی قرارگرفته است، ولی به‌نظر می‌رسد، استفاده از چند روش مؤثر و به‌طور همزمان، تأثیر به‌سزایی در اصلاح ویژگی آب‌دوستی بیوپلیمر نشاسته داشته باشد. در این پژوهش سعی شد تا تأثیر استفاده از TiO_2، پرتو فرابنفش و اسید اولئیک به‌طور همزمان، در اصلاح ساختار نشاسته و بهبود ویژگی آب‌دوستی آن مورد بررسی قرار گیرد.

مواد و روش‌ها

نشاسته ذرت (۱۳-۱۱ درصد رطوبت) از شرکت زرین ذرت شاهرود تهیه شد. اسید اولئیک، امولسیفایر توئین ۸۰، نیترات منیزیم و گلیسرول از شرکت مرک (آلمان) و TiO_2 از شرکت نانوشِل (آمریکا) خریداری شد. کلرید سدیم و کلرید کلسیم نیز از شرکت دکتر مجللی (ایران) تهیه شد. برای واکنش‌های پلیمریزاسیون نوری از لامپ فرابنفش ساخت شرکت فیلیپس (هلند) و در محدوده فرابنفش نوع C با توان ۸ وات استفاده شد.

تهیه فیلم نشاسته

سوسپانسیون ۵ درصد وزنی- وزنی نشاسته ذرت در آب مقطر تهیه شد. این محلول طی مخلوط شدن توسط همزن مغناطیسی به مدت ۱۵ دقیقه در دمای ۸۵°C تحت حرارت قرار گرفت. پس از ژلاتینه شدن نشاسته، جهت خروج حباب‌های هوا و سرد شدن آن، سوسپانسیون نشاسته در حالت سکون قرار گرفت. سپس مقدار ۴۰ درصد (وزنی- وزنی بر پایه وزن خشک نشاسته) گلیسرول به‌عنوان نرم‌کننده به سوسپانسیون ژلاتینه افزوده شد. جهت پخش کامل نرم‌کننده، محلول حاصل به مدت ۱۰ دقیقه تحت فرآیند هم زدن قرار گرفت (Goudarzi *et al.*, 2018).

آماده‌سازی امولسیون اسید اولئیک

اسید اولئیک به میزان ۱٪ نسبت به وزن خشک نشاسته و توئین ۸۰ (امولسیفایر) به میزان ۱۰٪ نسبت به وزن اسید اولئیک با یکدیگر مخلوط شدند (Ghanbarzadeh et al., 2008). جهت اتصال امولسیفایر با اسید چرب، ترکیب حاصل به مدت ۱۰ دقیقه در دمای ۵۰°C توسط همزن مغناطیسی همگن شد. چون اسیدچرب غیرقطبی و محلول نشاسته قطبی می‌باشد، امتزاج اسید چرب با این محلول دشوار است. به‌منظور تشکیل امولسیون نشاسته- اسید اولئیک، مقدار ۱۰ گرم آب مقطر به مخلوط اسید اولئیک- امولسیفایر افزوده شد و ترکیب حاصل به مدت ۷ دقیقه توسط هموژنایزر اولتراسونیک (Probe Ultrasonic processor- Dr Hielscher) یکنواخت گردید (Jahangir-Esfahani et al., 2018).

آماده‌سازی سوسپانسیون نانو دی‌اکسید تیتانیوم

مقدار ۲٪ از پودر TiO_2 (نسبت به ماده خشک نشاسته) به ۵۰ میلی‌لیتر آب مقطر افزوده شد. جهت پخش کامل نانو ذرات، سوسپانسیون حاصل به مدت ۶۰ دقیقه توسط هموژنایزر اولتراسونیک یکنواخت گردید (Goudarzi *et al.*, 2018).

تهیه بیونانوکامپوزیت نشاسته-اسید اولئیک-نانو دی‌اکسید تیتانیوم

برای تولید این بیونانوکامپوزیت پس از ژلاتینه شدن نشاسته و افزودن نرم‌کننده، ابتدا دوغاب همگن‌شده TiO_2 به آرامی به محلول ژلاتینه نشاسته اضافه و به مدت ۱۰ دقیقه توسط همزن مغناطیسی همزده شد؛ سپس امولسیون اسید اولئیک به این مخلوط اضافه گردید. جهت پخش یکنواخت اسید اولئیک و TiO_2 در محلول نانوکامپوزیت و جلوگیری از توده‌ای شدن آن‌ها، محلول حاصل به مدت ۱۰ دقیقه نیز همزده شد سپس محلول مورد نظر به مدت ۵ دقیقه تحت فرآیند اولتراسونیک قرار گرفت (Oleyaei et al., 2015، Goudarzi *et al.*, 2018).

اصلاح نوری محلول فیلم‌سازی

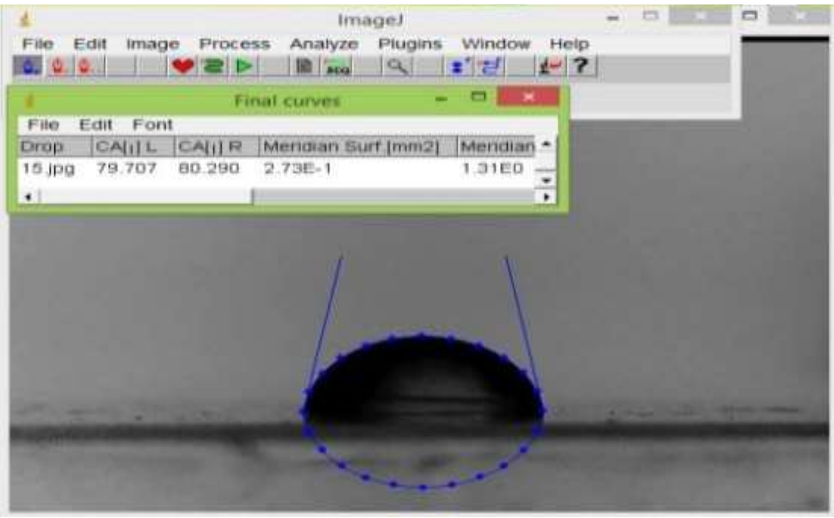
پس از تهیه محلول فیلم‌سازی نانوکامپوزیت نشاسته بر پایه امولسیون اسید اولئیک و نانو دی‌اکسید تیتانیوم، این محلول در بازه زمانی صفر، ۳۰، ۶۰ و ۹۰ دقیقه تحت پرتوی UV-C و در فاصله پنج سانتی‌متری از لامپ‌ها قرار گرفت. سپس مقدار ۴۳ گرم از هر محلول در پتری‌دیش‌های پلاستیکی با قطر ۱۵ سانتی‌متر ریخته شد. سرانجام نمونه‌ها به مدت ۴۸ ساعت در دمای محیط خشک شدند. پس از جدا کردن فیلم‌ها از پلیت و قبل از انجام تمامی آزمون‌ها، فیلم‌ها با استفاده از محلول اشباع نیترات منیزیم در رطوبت نسبی ۵۵-۵۰ درصد و در دمای محیط به مدت حداقل ۴۸ ساعت درون دسیکاتور مشروط شدند (Jahangir-Esfahani et al., 2018; Goudarzi et al., 2017;).

اندازه‌گیری ضخامت فیلم‌ها

ضخامت فیلم‌ها به‌وسیله یک میکرومتر دستی با دقت ۰/۰۱ mm در ۵ نقطه تصادفی اندازه‌گیری شدند و میانگین اعداد به‌دست‌آمده در محاسبات برخی آزمون‌ها مورد استفاده قرار گرفتند.

آزمون طیف‌سنجی مادون قرمز (FTIR)

برای ارزیابی تغییرات ایجاد شده در استخلاف‌های شیمیایی فیلم‌ها، از دستگاه طیف‌سنجی مادون قرمز در دمای اتاق استفاده شد. بدین‌ترتیب فیلم‌های پودر شده با پودر KBr به‌صورت قرص درآمده و در محدوده عدد موج $4000\ cm^{-1}$ تا $400 cm^{-1}$ و وضوح $4\ cm^{-1}$ مورد ارزیابی قرار گرفتند (Jahangir-Esfahani et al., 2018).



شکل ۱- نحوه اندازه‌گیری زاویه تماس فیلم‌ها با استفاده از نرم‌افزار Image j

Fig. 1 Contact angle measurement of the films by Image j software.

اندازه‌گیری زاویه تماس[1]

به‌منظور اندازه‌گیری زاویه تماس فیلم‌ها، از روش قطره چسبنده[2] استفاده شد. در این روش با استفاده از یک میکروسرنگ، یک قطره آب مقطر با حجم ۵ میکرو لیتر، بر روی سطح پلیمر قرار داده شد. بلافاصله با استفاده از یک دوربین با بزرگنمایی ۲۰ تا ۲۰۰ برابر و قدرت تفکیک ۶۴۰×۴۸۰ پیکسل (Dino-Light- AM 2111، تایوان) و همزمان با

1 Contact angle

2 Sessile drop

تابش نور مستقیم از سمت مقابل دوربین به قطره آب، تصویر قطره آب تهیه شد (Shahabi-Ghahfarrokhi, *et al*., 2018). همانطور که در شکل ۱ نشان داده شده است؛ زاویه بین سطح پلیمر و قطره آب توسط نرم‌افزار Image J (Java 1.6.0_05) اندازه‌گیری شد (Goudarzi *et al*., 2017). در صورتیکه زاویه تماس بین سطح جامد و قطره آب کمتر از ۹۰ درجه باشد، آن سطح آب‌دوست است و در صورتیکه این زاویه بیشتر از ۹۰ درجه باشد، آن سطح آب‌گریز می‌باشد؛ زیرا هرچه زاویه تماس بین مایع و سطح جامد بیشتر شود، تمایل گروه‌های آب‌دوست پلیمر به برقراری پیوند با آب کاهش می‌یابد (Jahangir-Esfahani et al., 2018).

آزمون نفوذپذیری نسبت به بخارآب (WVP)[1]

برای محاسبه میزان تبادل مولکول‌های آب از دو سطح پلیمر، از آزمون WVP مطابق روش ASTM E96-95 استفاده شد. برای انجام این آزمون، از فنجانک‌هایی با قطر دهانه 13 mm و ارتفاع 45 mm استفاده شد. درون فنجانک‌ها کلرید کلسیم خشک (جهت ایجاد رطوبت نسبی صفر درصد) ریخته شد. فیلم‌ها به اندازه دهانه فنجانک‌ها به‌صورت گرد بریده شده و در قسمت درپوش فنجانک‌ها به‌وسیله چسب دوطرفه چسبانده شدند. فنجانک‌ها با تمام محتویاتشان به‌وسیله ترازوی دیجیتال با دقت ۰/۰۰۰۱ گرم (Precise Gravimetric – Precise AG – سوئیس) توزین شده، سپس درون دسیکاتور حاوی محلول اشباع کلرور سدیم (ایجاد رطوبت ۷۵٪) در دمای ۲۵°C قرار گرفتند. بدین ترتیب اختلاف فشار بخارآب ۱۷۵۳/۵۵ پاسکال در دو سمت فیلم ایجاد شد (Hassannia et al., 2015). طی دو روز و در بازه‌های زمانی خاص، فنجانک‌ها توسط ترازو با دقت 0.0001 g توزین شدند. آنگاه نمودار افزایش وزن آن‌ها نسبت به زمان رسم شد. با استفاده از رابطه‌های ۱ و ۲ به‌ترتیب آهنگ عبور بخارآب (WVTR[2]) و نفوذپذیری به بخارآب (WVP) محاسبه شدند (Goudarzi et al., 2017).

$$WVTR = \frac{S}{A} \quad (۱)$$

$$WVP = \frac{WVTR \times X}{\Delta P} \quad (۲)$$

که در اینجا S بیانگر شیب افزایش وزن فنجانک‌ها در برابر زمان، A نشان‌دهنده مساحت سطح دهانه فنجانک، X نشان‌دهنده ضخامت فیلم و ΔP بیانگر اختلاف فشار در دو طرف فنجانک که معادل ۱۷۵۳/۵۵ پاسکال است.

1 Water vapor permeability (WVP)
2 Water Vapor Transfer Rate (WVTR)

آزمون جذب رطوبت[3]

آزمون اندازه‌گیری جذب رطوبت بر اساس اختلاف وزن نمونه‌ها قبل و بعد از مشروط سازی در رطوبت نسبی ۵۵–۵۰ درصد تعیین شد. برای انجام این آزمون قطعات $2\times2\ cm^2$ از فیلم‌ها در دسیکاتور حاوی کلرور کلسیم (رطوبت صفر درصد) تا رسیدن به وزن ثابت (m_1) خشک شدند. برای جذب رطوبت، فیلم‌های خشک شده، در دسیکاتور حاوی محلول اشباع نیترات منیزیم جهت فراهم کردن رطوبت (۵۵–۵۰ درصد) تا رسیدن به وزن ثابت (m_2)، نگهداری شدند. با توجه به اختلاف وزن فیلم‌ها، میزان جذب آب نمونه‌ها (MA) به کمک رابطه ۳ محاسبه شد (Almasi *et al*, 2009).

$$MA = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \times 100 \quad (۳)$$

اندازه‌گیری محتوای رطوبت[4]

محتوای رطوبت (MC) نمونه‌ها در سه تکرار و بر اساس مقدار افت وزن نمونه مشخصی از فیلم طی خشک‌کردن در آون آزمایشگاهی (K.M-85، پارس آزما، ایران) در دمای ۱۰۵°C به کمک رابطه ۴ اندازه‌گیری شد.

$$MC = \frac{W_1 - W_2}{W_1} \times 100 \quad (۴)$$

که در این رابطه W_1 وزن اولیه نمونه و W_2 وزن نمونه بعد از خشک‌کردن است.

اندازه‌گیری حلالیت فیلم‌ها

قطعات $2\times2\ cm^2$ از هر فیلم در دمای ۱۰۵°C تا رسیدن به وزن ثابت (m_3) خشک شدند. فیلم‌های خشک شده در 50 ml آب مقطر غوطه‌ور و به مدت ۶ ساعت در دمای ۲۵°C به‌آرامی هم زده شدند. سپس باقیمانده فیلم‌ها در دمای ۱۰۵°C تا رسیدن به وزن ثابت (m_4) خشک شدند. در نهایت مقدار حلالیت فیلم در آب (SW) با استفاده از رابطه ۵ محاسبه شد.

$$SW = \frac{m_3 - m_4}{m_3} \times 100 \quad (۵)$$

تعیین خواص مکانیکی فیلم‌ها

ویژگی‌های مکانیکی فیلم‌های تهیه شده از طریق آزمون‌های کششی با استفاده از یک دستگاه ارزیابی مکانیکی (STM-5، سنتام، ایران) و بر اساس استاندارد ASTM D882 اندازه‌گیری شدند. به این

3 Moisture absorption
4 Moisture content

منظور هریک از فیلم‌ها به ابعاد ۱۰۰ mm طول و ۱۰ mm عرض برش داده شدند. نمونه‌ها در دسیکاتور حاوی محلول اشباع نیترات منیزیم با رطوبت نسبی ۵۵–۵۰ درصد به مدت حداقل ۴۸ ساعت مشروط شدند. فاصله بین دو فک دستگاه ۵۰mm و سرعت حرکت فک‌ها ۱۰ mm/min انتخاب شدند.

فاکتورهایی شامل مقاومت کششی (TS)[1]، درصد ازدیاد طول (EB)[2]، مدول یانگ (YM)[3] و انرژی کششی تا لحظه پاره شدن (TEB)[4] با استفاده از روابط ۶تا ۹ تا **Error! Reference source not found.**به‌دست آمدند.

$$TS = \frac{F_{Max}}{A_{Min}} \quad (۶)$$

$$EB = \frac{L_{Max}}{L_0} \times 100 \quad (۷)$$

$$YM = \frac{stress}{strain} \quad (۸)$$

$$TEB = A_{Stress\text{-}Strain} \quad (۹)$$

در این روابط، F_{Max} حداکثر نیروی اعمال‌شده قبل از پاره شدن، A_{Min} حداقل سطح مقطع نمونه، L_{Max} طول نمونه در لحظه پاره شدن، L_0 طول اولیه نمونه، Stress مقدار تنش اعمال‌شده در محدوده خطی، Strain مقدار کرنش در محدوده خطی و $A_{Stress\text{-}Strain}$ مساحت سطح زیر نمودار تنش به کرنش است.

طیف‌سنجی مادون قرمز (FTIR)

برای ارزیابی تغییرات ایجاد شده در استخلاف‌های شیمیایی فیلم‌ها از دستگاه طیف‌سنجی FTIRدر دمای اتاق استفاده شد. بدین ترتیب فیلم‌های پودر شده با پودر KBr به‌صورت قرص درآمده و در محدوده عدد موج $۴۰۰۰\ cm^{-1}$ تا $۴۰۰cm^{-1}$ و وضوح $۴\ cm^{-1}$ مورد ارزیابی قرار گرفتند.

ارزیابی رنگ فیلم‌های تولیدشده

به‌منظور تعیین پارامترهای رنگی (L, a, b) از یک دستگاه رنگ‌سنج دیجیتال (RGB-1002,Lutron Electronic Enterprise Co.Taiwan) استفاده شد. پس از کالیبره کردن دستگاه از پس‌زمینه سفید استاندارد به‌عنوان پس زمینه با پارامترهای رنگی استاندارد (L*, a*, b*) استفاده شد. آنگاه اختلاف رنگ کلی (ΔE) اندیس زردی و اندیس سفیدی (WI[6]) نیز با استفاده از رابط ۱۰ تا ۱۲ محاسبه شدند.

$$\Delta E = \sqrt{(L^* - L)^2 + (a^* - a)^2 + (b^* - b)^2} \quad (۱۰)$$

$$WI = 100 - \sqrt{(100 - L)^2 + a^2 + b^2} \quad (۱۱)$$

$$YI = \frac{142.86\, b}{L} \quad (۱۲)$$

تجزیه و تحلیل آماری داده‌ها

در این پژوهش، آنالیز داده‌ها با استفاده از نرم‌افزار SPSS نسخه ۲۴ انجام شد. تمامی آزمون‌ها با حداقل سه تکرار انجام شد. ابتدا نرمال بودن داده‌ها با استفاده از آزمون کولموگروف–اسمیرنوف بررسی شد. آنگاه به‌منظور تجزیه‌وتحلیل داده‌ها از روش ANOVA یک طرفه در قالب طرح کاملاً تصادفی و به‌منظور مقایسه میانگین داده‌ها، از آزمون دانکن و در سطح احتمال ۹۵٪ استفاده شد.

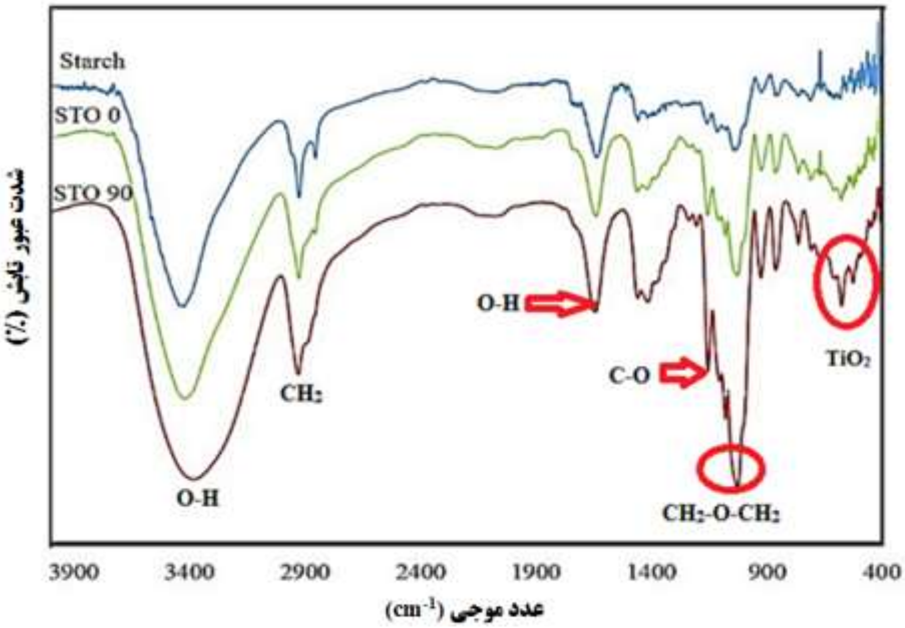
نتایج و بحث

آزمون طیف‌سنجی مادون قرمز FTIR

آزمون FTIR روشی کارآمد برای تشخیص پیوندهای شیمیایی موجود در مواد است، که در این مطالعه برای تشخیص پیوندهای موجود در فیلم نشاسته– اسید اولئیک– دی‌اکسید تیتانیوم مورد استفاده قرار گرفته است. جذب امواج مادون قرمز توسط یک مولکول، باعث ایجاد حرکات ارتعاشی در پیوندهای آن می‌شود که اساس و مبنای طیف‌سنجی مادون قرمز را تشکیل می‌دهد (Oleyaei et al., 2015). هر ماده‌ای مانند اثرانگشت، طیف مادون قرمز مخصوص به خود را دارد. تقریباً تمامی ترکیباتی که پیوند کووالانسی دارند، فرکانس‌های متفاوتی از پرتو الکترومغناطیس ناحیه مادون قرمز را جذب می‌کنند (Jahangir-Esfahani et al., 2018). شکل ۲ طیف‌های FTIR مربوط به فیلم نشاسته، نشاسته– اسید اولئیک–TiO_2 و نشاسته– اسید اولئیک– TiO_2 اصلاح شده با ۹۰ دقیقه UV-C را نشان می‌دهد. پیک ظاهر شده در عدد موجی $۳۴۲۰cm^{-1}$ مربوط به کشش گروه O-H در نشاسته و TiO_2 است، درحالی‌که در عدد موجی $۲۹۲۰\ cm^{-1}$ کشش C-H مشاهده شد که مربوط به زنجیره هیدروکربنی در نشاسته و اسید اولئیک می‌باشد (Shahabi-Ghahfarrokhi *et al.*, 2018). پیک ظاهر شده در عدد موجی $۱۶۴۰\ cm^{-1}$ نیز مربوط به گروه‌های O-H در ماتریس پلیمر می‌باشد و پیک مشاهده شده در عدد موجی $۱۱۵۳\ cm^{-1}$ نیز مربوط به

1 Tensile strength (TS)
2 Elongation at break (EB)
3 Young’s modulus (YM)
4 Tensile energy to break (TEB)
5 Yellowness index
6 Whiteness index

گروه عاملی C-O است (Goudarzi *et al*., 2017)؛ از طرفی پیک‌های بلندی که در عدد موجی ۱۰۲۵ cm^{-1} مشاهده می‌شود شامل گروه‌های CH_2-O-CH_2 است. پیک‌های ظاهر شده در بازه ۵۲۰ تا ۵۷۰ cm^{-1} مربوط به نانو ذره TiO_2 می‌باشد (Oleyaei et al., 2015). در فیلم نشاسته با افزودن TiO_2 پیک‌های بلندتر و با اعمال پرتودهی نیز تغییرات چشمگیری مشاهده شد. به نظر می‌رسد نانوذره TiO_2 تغییرات جزئی در ساختار بیوپلیمر نشاسته ایجاد کرده باشد. به‌طورکلی نتیجه‌گیری می‌شود که، با افزودن همزمان اسید اولئیک و TiO_2 به نشاسته، به علت درصدهای کم اسید اولئیک (۱٪ نسبت به وزن خشک نشاسته) و نانو دی‌اکسید تیتانیوم (۲٪ نسبت به وزن خشک نشاسته)، اگرچه تغییراتی جزئی در پیک‌های TiO_2 (بازه ۵۲۰ تا ۵۷۰ cm^{-1}) ملاحظه شد ولی به دلیل همپوشانی این پیک ها به‌وسیله پیک‌های دیگر تغییرات چشمگیری در سایر پیک‌ها مشاهده نشد (Goudarzi *et al*., 2018; Wang *et al*., 2016; Lv *et al*., 2010).



شکل ۲- مقایسه FTIR در فیلم‌های نشاسته (Starch)، نشاسته-اسید اولئیک- TiO_2 (STO 0) و نشاسته- اسید اولئیک- دی‌اکسید تیتانیوم اصلاح شده با پرتو فرانفش به مدت ۹۰ دقیقه (STO 90)

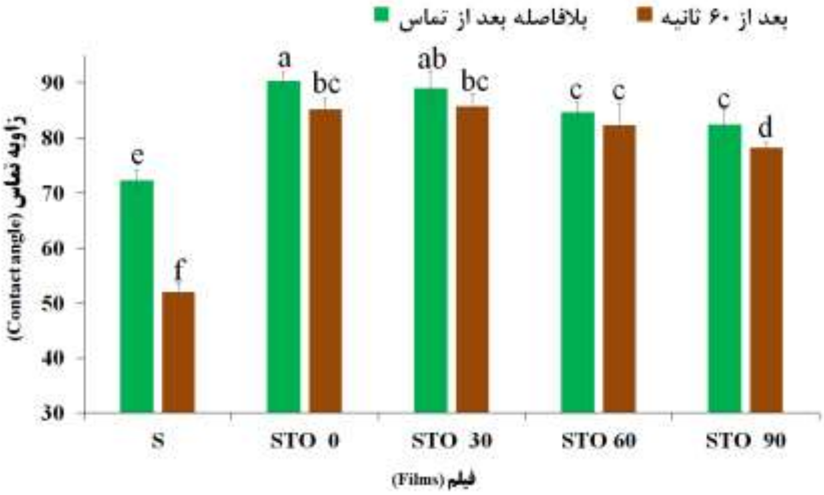
Fig. 2. FTIR spectrum of starch films, starch-oleic acid-TiO_2 films (STO 0) and modified starch-oleic acid-TiO_2 films for 90 min (STO 90).

زاویه تماس

تعیین خصوصیات سطحی از طریق اندازه‌گیری زاویه تماس می‌تواند یک معیار مناسب جهت تعیین میزان حساسیت به رطوبت باشد. سطوح آب‌دوست معمولا زاویه تماس کمتر از ۹۰ درجه دارند و باعث پهن‌شدگی قطره آب روی سطح پلیمر می‌شوند. افزایش زاویه تماس، نشان‌دهنده افزایش خصوصیات آب‌گریزی سطح فیلم و افزایش قابلیت کاربرد آن در صنعت بسته‌بندی می‌باشد (Sionkowska *et al*., 2010; Li *et al*., 2007)؛ به این منظور آزمون زاویه تماس انجام شد و نتایج حاصل در شکل ۲ نشان داده شده است.

با افزودن TiO_2 و اسید اولئیک (STO 0)، میزان زاویه تماس فیلم نشاسته افزایش قابل‌توجهی داشته است. به‌طوری‌که این مقدار از ۷۲/۲۶ درجه در فیلم نشاسته خالص به ۹۰/۳۴ درجه برای فیلم نشاسته- اسید اولئیک-TiO_2 افزایش‌یافته است. همان‌طور که در شکل ۱ مشاهده می‌شود، زاویه تماس فیلم نشاسته خالص در زمان اولیه ۷۲/۲۶ است و پس از ۶۰ ثانیه به ۵۱/۹۸ رسیده است. در نانو کامپوزیت‌های تولید شده این اختلاف زاویه کمتر مشاهده شد به‌طوری‌که در گروه STO 0 زاویه تماس اولیه ۹۰/۳۴ درجه و پس از ۶۰ ثانیه ۸۵/۱۵ درجه بود. به‌نظر می‌رسد، کاهش اختلاف زاویه تماس در زمان اولیه و زمان ۶۰ ثانیه می‌تواند دلیل خوبی برای افزایش خاصیت آب‌گریزی فیلم نشاسته باشد (Jahangir-Esfahani et al., 2018). این امر را می‌توان به ماهیت آب‌گریزی اسید اولئیک و همچنین تشکیل پیوند هیدروژنی بین نشاسته و TiO_2 نسبت داد. نتایج مشابهی نیز در مورد تأثیر اسید اولئیک برافزایش زاویه تماس فیلم کیتوزان نیز گزارش شده است (Vargas *et al*., 2009). Ghanbarzadeh و همکاران (۲۰۱۲)، نیز نتایج مشابهی را در آزمون تأثیر اسید اولئیک بر آب‌گریزی فیلم کربوکسی متیل سلولز گزارش کردند.

با اعمال پرتودهی بر امولسیون نشاسته- اسید اولئیک- TiO_2، به‌صورت تدریجی زاویه تماس کاهش‌یافته است. به‌نظر می‌رسد، که ساختار نشاسته طی افزایش زمان پرتودهی تخریب، و منوساکاریدها و دی‌ساکاریدهایی که ماهیت آب‌دوستی زیادی دارند، تولید شده باشد.

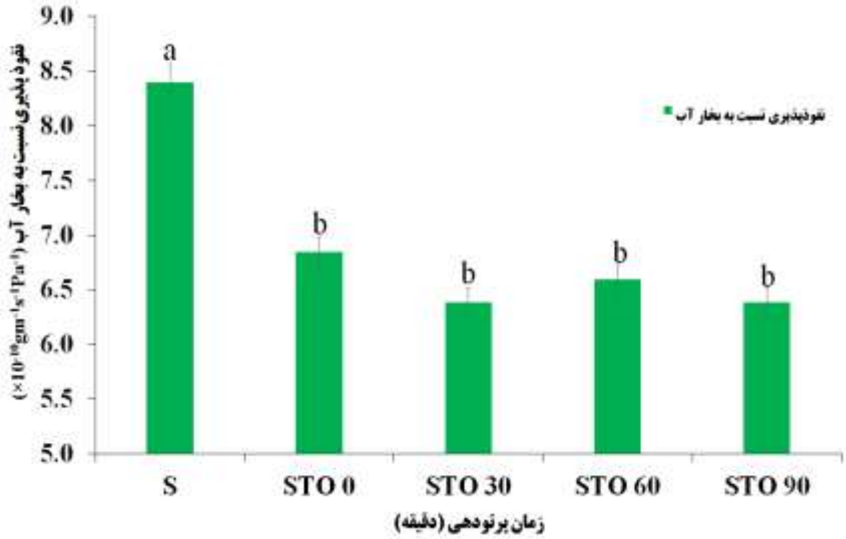


شکل ۳- زاویه تماس فیلم‌های نشاسته (S) و نشاسته-اسید اولئیک- TiO2 (STO 0) همراه با تأثیر زمان‌های مختلف (۳۰، ٦۰ و ۹۰ دقیقه) پرتودهی با UV-C. حروف متفاوت نمایش داده شده بر روی نمودار بیانگر وجود اختلاف معنی‌دار در سطح احتمال ۵٪ بر اساس آزمون دانکن است (p <۰/۰۵).

Fig. 3. Contact angle starch films and modified starch-oleic acid-TiO_2 films (STO) by UV-C at different exposer times (0, 30, 60 and 90 min). **Mean values with different letter are significantly different (P<0.05)**

نفوذپذیری نسبت به بخارآب

از مهم‌ترین اهداف بسته‌بندی مواد غذایی، می‌توان به افزایش مقاومت نسبت به انتقال بخار آب اشاره کرد؛ بنابراین نفوذپذیری نسبت به بخارآب در مواد بسته‌بندی‌شده باید تا حد ممکن کم باشد (Zhou *et al.*, 2009). شکل ۳ مقادیر نفوذپذیری نسبت به بخارآب را در فیلم‌های نشاسته و تیمارهای آن نشان می‌دهد.



شکل ٤- نفوذپذیری نسبت به بخارآب (WVP) فیلم‌های نشاسته (S) و نشاسته اسید اولئیک-TiO2 (STO) همراه با تأثیر زمان‌های مختلف (۰، ۳۰، ٦۰ و ۹۰ دقیقه) پرتودهی با UV-C. حروف متفاوت نمایش داده شده بر روی نمودار بیانگر اختلاف معنی‌دار در سطح احتمال ۵٪ بر اساس آزمون دانکن است (p <۰/۰۵).

Fig. 4. Water vapor permeability of starch films (S) and modified starch-oleic acid-TiO_2 films (STO) by UV-C at different exposer times (0, 30, 60 and 90 min). **Mean values with different letter are significantly different (P<0.05).**

همان‌طور که ملاحظه می‌شود، با افزودن اسید اولئیک و نانوذره TiO_2 به محلول نشاسته، مقدار WVP به‌طور قابل‌توجهی کاهش یافته است. به‌نظر می‌رسد برقراری پیوندهای هیدروژنی بین نشاسته و TiO_2 همچنین توزیع گلبول‌های اسید اولئیک در ماتریس نشاسته عامل اصلی کاهش WVP بوده است (Ghasemlou *et al.*, 2011). به‌طورکلی نفوذپذیری نسبت به بخارآب به ویژگی آب‌دوستی مواد و همچنین وجود حفرات و فضاهای خالی در بین زنجیره‌های آن بستگی دارد. پیوندهای بین نشاسته و اسید اولئیک تا حدودی گروه‌های هیدروکسیل نشاسته را مهار می‌کند. نانو ذرات TiO_2 نیز علاوه بر تشکیل پیوند با گروه‌های هیدروکسیل نشاسته، به‌عنوان یک پرکننده، فضاهای خالی و حفرات موجود در ساختار نشاسته را اشغال می‌کند، به این ترتیب با ایجاد حالت زیگزاگی و مسیر پرپیچ‌وخم، مسیر عبور مولکول‌های آب از دو طرف فیلم نشاسته دچار مشکل می‌شود (Almasi *et al*., 2009). همان‌طور که در شکل ۳ نشان داده‌شده است، با افزایش مدت زمان پرتودهی، مقدار WVP تغییر معنی‌داری نداشته است. به‌نظر می‌رسد، افزایش زمان پرتودهی محلول نشاسته- اسید اولئیک- TiO_2 تا ۹۰ دقیقه، در کاهش WVP فیلم نشاسته نقش مؤثری نداشته است.

محتوای رطوبت

همان‌طور که در شکل ۴ مشاهده می‌شود با افزودن اسید اولئیک و نانو دی‌اکسید تیتانیوم به محلول فیلم‌ساز نشاسته تغییرات معنی‌داری در محتوای رطوبت فیلم نشاسته ایجاد نشده است. به‌نظر می‌رسد عدم تفاوت معنی‌دار در کاهش محتوای رطوبت، مربوط به خاصیت روان‌کنندگی اسید اولئیک، همچنین حضور امولسیفایر توئین ۸۰ است (Fei *et al*., 2013). با اعمال پرتودهی توسط UV-C و افزایش زمان آن نیز، محتوای رطوبت تغییر معنی‌داری نداشته است. به‌نظر می‌رسد، زمان‌های کوتاه پرتودهی تغییری در محتوای رطوبت موجود در ساختار شبکه‌ای ایجاد نکرده باشد. Shahabi Ghahfarrokhi و Babaei Ghazvini (۲۰۱۸)، تأثیر زمان‌های مختلف پرتودهی توسط UV-C را بر روی فیلم نشاسته- کفیران- دی‌اکسیدِ روی (ZnO) بررسی کردند. آن‌ها نتیجه گرفتند که زمان UV-C تا بازه ۱ ساعت تغییر محسوسی در میزان محتوای رطوبت نمونه‌ها نداشته ولی در بازه زمانی ۶ ساعت و بیشتر از آن محتوای رطوبت فیلم‌ها کاهش یافته است.

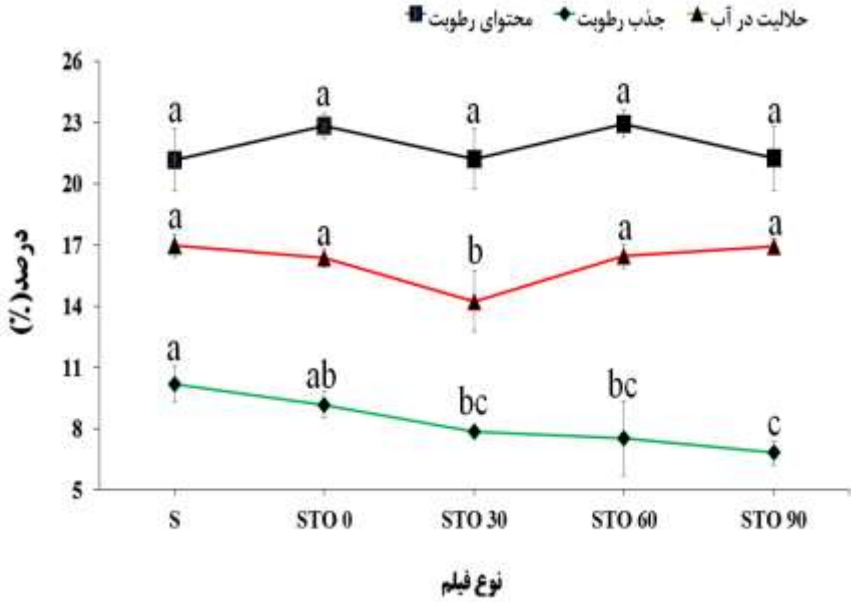
جذب رطوبت

یکی از مشکلات اساسی در استفاده از بیوپلیمرها، تمایل بالای آن‌ها نسبت به جذب رطوبت است. بنابراین ایجاد راهکاری برای افزایش مقاومت بیوپلیمرها نسبت به آب فاکتور مهمی می‌باشد (Tang *et al*., 2008). همان‌طور که در شکل ۴ مشاهده می‌شود با افزودن اسید اولئیک و نانوذره TiO_2 به محلول نشاسته، میزان جذب رطوبت فیلم نشاسته کاهش یافته است. این کاهش می‌تواند به دلیل پراکنش TiO_2 در ماتریس فیلم باشد که به‌صورت یک سد فیزیکی عمل نموده و از انتشار مولکول‌های آب در کامپوزیت جلوگیری می‌کند. اما، با اعمال پرتودهی و افزایش زمان تابش، کاهش بیشتری در جذب رطوبت فیلم‌ها مشاهده می‌شود. به‌نظر می‌رسد، این تغییرات مربوط به توزیع گلبول‌های اسید اولئیک در ماتریس پلیمر بوده است، همچنین نانوذره TiO_2 به‌عنوان یک ماده پرکننده ایفای نقش می‌نماید به این ترتیب حجم و فضاهای خالی ساختار فیلم کاهش می‌یابد (Ghanbarzadeh *et al*., 2009). نتایج حاصل از این آزمون تطابق خوبی با نتایج پیشین دارد. Ghasemlou و همکاران (۲۰۱۱) دریافتند که افزودن اسید اولئیک در غلظت‌های بالا موجب کاهش جذب رطوبت فیلم کفیران شده است. در تحقیقات پیش‌ازاین نیز، استفاده از پرتوهای یونیزه‌کننده را به‌عنوان عامل مناسبی جهت کاهش جذب رطوبت گزارش کرده‌اند (Kim *et al*., 2008).

حلالیت در آب

میزان حلالیت در آب از خواص مهم در تعیین ویژگی‌های فیلم‌های زیست تخریب‌پذیر می‌باشد. لذا ترکیبات مورد استفاده در صنعت بسته‌بندی مواد غذایی به‌منظور بازداری فساد باید از مقاومت نسبتا خوبی در برابر حلالیت برخوردار باشند (Li *et al*., 2013; Tang *et al*, 2008). با توجه به نتایج ارائه شده در شکل ۴، با افزودن نانوذره TiO_2 و اسید اولئیک به محلول نشاسته، میزان حلالیت در آب کاهش یافت اما این کاهش معنی‌دار نبود، سپس با اعمال پرتودهی تا زمان ۳۰ دقیقه توسط UV-C، میزان حلالیت نسبت به تیمار شاهد به‌طور معنی‌داری کاهش یافت، به‌نظر می‌رسد پرتودهی در زمان‌های کوتاه‌مدت، موجب توزیع بهتر گلبول‌های اسید اولئیک و TiO_2 در ماتریس نشاسته شده است؛ بدین ترتیب گروه‌های هیدروکسیل نشاسته تا حدودی مهارشده و آب‌گریزی نشاسته افزایش می‌یابد. با افزایش زمان پرتودهی حلالیت در آب نیز افزایش یافته است. این افزایش به‌دلیل تخریب مناطق آمورف نشاسته و تولید مونو و دی‌ساکاریدها تحت تابش UV-C در زمان‌های طولانی‌تر در ساختار پلیمر می‌باشد (Shahabi-Ghahfarrokhi et al., 2015). نتایج مشابه با این مطالعه، توسط Goudarzi و همکاران (۲۰۱۷) در بررسی اثر تابش فرابنفش بر محلول نشاسته گزارش شده است. آن‌ها دریافتند که تابش فرابنفش تا ۱ ساعت موجب کاهش حلالیت و در بازه‌های زمانی بالاتر موجب افزایش حلالیت فیلم‌های نشاسته‌ای شده است. با این‌حال Díaz و همکاران (۲۰۱۶) برخلاف نتایج این مطالعه مشاهده کردند که تابش فرابنفش در دوزهای بالا باعث کاهش حلالیت فیلم‌های پروتئین آب‌پنیر می‌شود. آنان تشکیل پیوندهای دی‌سولفید در ساختار فیلم را دلیل کاهش حلالیت گزارش

کردند. به‌نظر می‌رسد این عدم هم‌خوانی به دلیل تفاوت در نوع بیوپلیمر مورد استفاده باشد.



شکل ۵- حلالیت در آب، جذب رطوبت و محتوای رطوبت، فیلم‌های نشاسته (S) و نشاسته- اسید اولئیک - TiO_2 (STO) همراه با تأثیر زمان‌های مختلف (۰، ۳۰، ٦۰ و ۹۰ دقیقه) پرتودهی با UV-C. حروف متفاوت نمایش داده شده بر روی نمودار بیانگر اختلاف معنی‌دار در سطح احتمال ۵٪ بر اساس آزمون دانکن انجام شده است (p <۰/۰۵).

Fig. 5. Solubility in water, moisture absorption and moisture content of starch films and modified starch-oleic acid-TiO_2 films (STO 0) by UV-C at different exposer times (0, 30, 60 and 90 min). Mean values with different letter are significantly different (P<0.05).

جدول ۱- خصوصیات مکانیکی فیلم نشاسته و نشاسته- اسید اولئیک-TiO_2 همراه با تأثیر زمان‌های مختلف (۰، ۳۰، ٦۰ و ۹۰ دقیقه) پرتودهی با UV-C، (p <۰/۰۵)

Table 1- Physical properties of starch films and modified starch-oleic acid-TiO_2 films by UV-C at different exposer times (0, 30, 60 and 90 min)

انرژی کششی در نقطه پاره شدن Tensile enrgy to break(MJ)	مدول‌یانگ Young's modulus (MPa)	درصد افزایش طول Elongation at break (٪)	مقاومت کششی Tensile strength(Mpa)	نوع فیلم (Films)
1.44± 0.51 [b]	206.12 ± 26.25 [ab]	26.35 ± 7.96 [c]	6.90 ± 0.54 [a]	نشاسته Starch
2.62 ± 0.41 [ab]	174.35 ± 3.83 [b]	62.30 ± 1.59 [ab]	5.69 ± 0.34 [b]	نشاسته-اسید اولئیک-دی اکسید تیتانیوم ۰ دقیقه (STO 0)
3.66 ± 0.59 [a]	220.14 ± 26.37 [a]	68.83 ± 5.95 [a]	6.25 ± 0.34 [ab]	نشاسته-اسید اولئیک-دی اکسید تیتانیوم ۳۰ دقیقه (STO 30)
2.65 ± 0.53 [ab]	217.58 ± 5.85 [a]	55.86 ± 1.78 [b]	5.55 ± 0.80 [b]	نشاسته-اسید اولئیک-دی اکسید تیتانیوم ٦۰ دقیقه (STO 60)
1.93 ± 1.02 [b]	234.17 ± 24.20 [a]	32.00 ± 3.95 [c]	5.38 ± 0.37 [b]	نشاسته-اسید اولئیک-دی اکسید تیتانیوم ۹۰ دقیقه (STO 90)

* در هر ستون، مقادیر با حروف متفاوت بر اساس آزمون دانکن در سطح ۵٪ اختلاف معنادار با هم دارند (p <۰/۰۵). ‡ میانگین داده‌ها ± انحراف معیار

*Means within each column with the same letters are not significantly different (P<0.05)

‡ Data are means ± SD

خواص مکانیکی

محتوی مواد غذایی از زمان بسته‌بندی تا مصرف تحت حفاظت مکانیکی بسته‌بندی قرار دارد. ازاین‌رو انتخاب مواد بسته‌بندی که دارای خواص مکانیکی مناسب باشند، از اهمیت خاصی برخوردار است. خواص مکانیکی فیلم‌های زیست‌تخریب‌پذیر به نیروهای بین‌مولکولی زنجیره‌های پلیمری سازنده آن‌ها، نسبت ترکیبات سازنده، افزودنی‌های اضافه شده و شرایط محیطی بستگی دارد (Li et al., 2011; Kim et al., 2008). همان‌طور که در جدول ۱ مشاهده می‌شود، با افزودن اسید اولئیک و TiO_2 به نشاسته، مقاومت کششی از MPa ۶/۹۰ به MPa ۵/۶۹ و مدول یانگ از ۲۰۶/۱۲ به MPa ۱۷۴/۳۵کاهش یافته و ازدیاد طول از ۲۶/۳۵ ٪ به ۶۲/۳۰ ٪ و انرژی کششی در لحظه پاره شدن از ۱/۴۴ به MJ ۲/۶۲ افزایش یافته است. به‌نظر می‌رسد، افزودن اسید اولئیک به‌عنوان روان‌کننده و TiO_2 به‌عنوان پرکننده موجب افزایش تحرک زنجیره‌های نشاسته شده است. نتایج مشابه این آزمون توسط Zhou و همکاران (۲۰۰۹) و Li و همکاران (۲۰۱۱)، درباره اثرات TiO_2 بر خواص مکانیکی بیوپلیمر حاصل از پروتئین آب‌پنیر مشابهت زیادی دارد. با اعمال پرتودهی در بازه زمانی کوتاه (۳۰ دقیقه)، تمامی پارامترهای مربوط به خواص مکانیکی نسبت به STO 0 افزایش یافته است و با افزایش زمان پرتودهی، کشش‌پذیری و انرژی کششی در لحظه پاره شدن کاهش قابل‌توجهی داشتند. به‌نظر می‌رسد، پرتودهی در بازه‌های زمانی کوتاه (۳۰ دقیقه)، موجب اتصالات عرضی و پیوندهای قوی بین اسید اولئیک و نشاسته همچنین نشاسته و TiO_2 می‌شود. در بازه‌های زمانی بالاتر به علت تخریب ساختار نشاسته و اثرات روان‌کنندگی محصولات تخریب شده در نشاسته، خواص مکانیکی کاهش بیشتری داشته است (Goudarzi et al.,2017).

جدول ۲- پارامترهای رنگ سنجی (L, a, b)، اختلاف رنگ (ΔE)، اندیس سفیدی (WI) و اندیس زردی (YI) فیلم نشاسته و نشاسته- اسید اولئیک- TiO_2 همراه با تأثیر زمان‌های مختلف (۰، ۳۰، ٦۰ و ۹۰ دقیقه) پرتودهی با UV-C (p <۰/۰۵)

Table 2- Hunter color values (*L*, *a*, and *b*), total color difference (ΔE), whiteness index (WI), yellowness index (YI) of starch films and modified starch-oleic acid-TiO_2 films (STO 0) by UV-C at different exposer times (0, 30, 60 and 90 min)

YI	WI	ΔE	b	a	L	نوع فیلم Films
-2.13 ± 0.10 c	94.67 ± 0.19 a	5.33± 0.18 b	-1.42 ± 0.06 c	2.15 ± 0.19 a	95.34± 0.18 a	نشاسته Starch
5.63 ± 0.75 ab	94.00± 0.61 a	5.99± 0.61 b	3.75 ± 0.49 ab	-0.09 ±0.26 b	95.33 ± 0.44 a	نشاسته-اسید اولئیک-دی اکسید تیتانیوم ۰ دقیقه STO 0
6.09 ± 0.44 a	93.42± 0.59 a	6.57± 0.59 b	4.04 ± 0.28 a	-0.31 ± 0.09 b	94.83± 0.61 a	نشاسته-اسید اولئیک-دی اکسید تیتانیوم ۳۰ دقیقه STO 30
4.85 ± 1.41 ab	91.17 ± 1.03 b	8.83 ± 1.03 a	3.13 ± 0.95 ab	1.16 ± 1.35 a	91.97± 1.38 b	نشاسته-اسید اولئیک-دی اکسید تیتانیوم ٦۰ دقیقه STO 60
4.23 ± 0.83 b	91.42± 0.76 b	8.58 ± 0.76 a	2.73 ± 0.55 b	2.07 ± 0.20 a	92.16 ± 0.91 b	نشاسته-اسید اولئیک-دی اکسید تیتانیوم ۹۰ دقیقه STO 90

* در هر ستون، مقادیر با حروف متفاوت بر اساس آزمون دانکن در سطح ۵٪ اختلاف معنادار با هم دارند (p <۰/۰۵). ‡ میانگین داده‌ها ± انحراف معیار

*Means within each column with the same letters are not significantly different (P<0.05)

‡ Data are means ± SD

رنگ‌سنجی

معمولاً فیلم‌های تهیه شده از نشاسته از شفافیت کمی برخوردارند (Oleyaei et al., 2015، Goudarzi et al., 2017، Shahabi-Ghahfarrokhi et al., 2018). از این رو در بسته‌بندی های بر پایه نشاسته به دلیل کدورت و ایجاد محدودیت در مشاهده محتویات داخل بسته، این نوع مواد بسته بندی از مقبولیت کمی برخوردار هستند. جدول ۲ پارامترهای رنگی L (روشنایی- سفیدی)، a (قرمز- سبز) و b (زرد- آبی)، اختلاف رنگی ΔE، اندیس زردی YI و اندیس سفیدی WI بیونانوکامپوزیت نشاسته- اسید اولئیک- TiO_2 و تأثیر پرتو فرابنفش در تغییر این معیارهای رنگی را نشان می‌دهد. همان‌طور که در مشاهده می‌شود، با افزودن اسید اولئیک و TiO_2 تفاوت معنی‌داری در میزان پارامتر L ایجاد نشد؛ ولی با اعمال پرتودهی و افزایش زمان تابش،

پارامتر L کاهش یافتبا افزودن اسید اولئیک و TiO_2 پارامتر a کاهش و b افزایش یافت. علت این پدیده مربوط به رنگ زرد اسید اولئیک می‌باشد. با اعمال فرآیند پرتودهی به مدت ۳۰ دقیقه، پارامتر a از ۰/۰۹- به ۰/۳۱- کاهش یافت ولی افزایش زمان پرتودهی تا ۹۰ دقیقه موجب افزایش معنی دار پارامتر a تا ۲/۰۷ شد. پارامتر b نیز با اعمال پرتودهی به مدت ۳۰ دقیقه از ۳/۷۵ به ۴/۰۴ افزایش یافت و با افزایش زمان پرتودهی تا ۹۰ دقیقه موجب کاهش معنی‌دار پارامتر b تا ۲/۷۳ شد. اختلاف رنگی ΔE نیز با افزایش زمان پرتودهی افزایش و در مقابل WI کاهش یافت. اندیس زردی نیز با افزودن اسید اولئیک و TiO_2 افزایش و با افزایش زمان پرتودهی کاهش یافت. به‌نظر می‌رسد، افزایش زمان پرتودهی موجب شکسته شدن ساختار نشاسته- اسید اولئیک- TiO_2 و در نتیجه تولید مونو و دی‌ساکاریدهایی در ماتریس پلیمر شده که در نتیجه کاهش رنگ زرد پلیمر را در پی داشته است. به‌نظر می‌رسد، افزایش زمان پرتودهی عامل مناسبی برای حذف رنگ زرد اسید اولئیک می‌باشد. Goudarzi و همکاران (۲۰۱۸) نیز نتایج مشابه با این تحقیق ارائه نمودند. برخلاف نتایج این مطالعه، Oleyaei و همکاران (۲۰۱۵) مشاهده کردند که با افزایش غلظت TiO_2 پارامترهای L افزایش و a و b کاهش یافته است. به‌نظر می‌رسد عدم هماهنگی نتایج به دلیل استفاده اسید اولئیک و پرتو فرابنفش علاوه بر TiO_2 همچنین غلظت مصرفی TiO_2 می‌باشد.

نتیجه‌گیری

در این پژوهش، خاصیت آب‌دوستی نشاسته به‌واسطه اسید اولئیک و نانو دی‌اکسید تیتانیوم اصلاح شد و از آن فیلم‌های مقاوم به رطوبت تهیه گردید. اسید اولئیک با غلظت ثابت (۱٪)، دی‌اکسید تیتانیوم با غلظت ثابت (۲٪) و زمان پرتو فرابنفش به‌عنوان عامل متغیر، در چهار بازه زمانی (صفر، ۳۰، ۶۰ و ۹۰ دقیقه) مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل از این مطالعه نشان دادند که با افزودن اسید اولئیک و نانو دی‌اکسید تیتانیوم به محلول نشاسته، زاویه تماس به‌طور قابل ملاحظه‌ای افزایش یافته، اما نفوذپذیری نسبت به بخارآب و جذب رطوبت فیلم‌های نشاسته‌ای کاهش می‌یابد که این نتایج نشان‌دهنده افزایش میزان آبگریزی در فیلم‌های تهیه شده می‌باشد. با اعمال پرتودهی توسط UV-C در بازه زمانی ۳۰ دقیقه، ابتدا حلالیت در آب فیلم‌های نشاسته کاهش یافت و سپس با افزایش زمان پرتودهی به بیش از ۳۰ دقیقه، تنها جذب رطوبت فیلم‌ها کاهش قابل ملاحظه‌ای داشت و سایر آزمون‌های آبگریزی نه تنها تغییرات چشمگیری نداشتند بلکه در بعضی موارد مانند آزمون زاویه تماس، کاهش آبگریزی فیلم‌های نشاسته مشاهده شد. با مطالعه خواص مکانیکی در این فیلم، مشاهده شد که با افزودن اسید اولئیک و نانو دی‌اکسید تیتانیوم به فیلم نشاسته، مقاومت کششی و الاستیسیته کاهش و کشش‌پذیری و انرژی کششی تا لحظه پاره شدن افزایش یافته است. با اعمال پرتودهی در بازه زمانی کوتاه‌مدت (۳۰ دقیقه)، تمامی پارامترهای مربوط به خواص مکانیکی افزایش یافت. دلیل این تغییرات، ایجاد اتصالات عرضی در حضور پرتو UV-C بیان شد. با افزایش زمان پرتودهی به بیش از ۳۰ دقیقه، خواص مکانیکی این فیلم کاهش یافت که دلیل آن به تخریب ساختار و پیوندهای نشاسته در زمان‌های طولانی‌مدت پرتودهی گزارش شد. با توجه به نتایج حاصل، اگرچه فرآیند پرتودهی در بازه زمانی ۳۰ دقیقه، نقش قابل توجهی روی بهبود خصوصیات مکانیکی، جذب رطوبت و حلالیت در آب فیلم‌های نشاسته‌ای داشته است، ولی حضور اسید اولئیک و نانو دی‌اکسید تیتانیوم به تنهایی و بدون اعمال پرتودهی نقش موثرتری در بهبود زاویه تماس، نفوذپذیری نسبت به بخارآب و محتوای رطوبت فیلم‌های نشاسته‌ای داشته است. به‌طور کلی به‌منظور تشدید خاصیت آبگریزی و بهبود خواص مکانیکی فیلم نشاسته، استفاده از اسید اولئیک و نانو دی‌اکسید تیتانیوم به‌صورت توأم، و در صورت استفاده از پرتو UV-C، بازه‌های زمانی کوتاه مدت (صفر- ۳۰ دقیقه) پیشنهاد می‌شود. از سوی دیگر با توجه به احتمال باقی ماندن رادیکال‌های آزاد تولید شده به‌صورت دست نخورده در بیوپلیمرهای پرتودهی شده، اگرچه این بیوپلیمر زیست تخریب‌پذیر است، ولی به‌نظر می‌رسد، کیفیت مناسب خوراکی را نداشته باشد.

منابع

1. Almasi, H., Ghanbarzadeh, B., & Pezeshki, N. A. (2009). Improving the physical properties of starch and starch–carboxymethyl cellulose composite biodegradable films. *Iranian Journal of Food Science And Technology*, 6(3), 1-11.
2. Hassannia-Kolaee, M. Khodaiyan F. Pourahmad, R & Shahabi-Ghahfarokhi, I. (2015). Functional Properties of Composite Edible Film Based Made with Whey Protein-Pullulan. *Journal of Agricultural Engineering Research,16(3),45-56*
3. Jahangir-Esfahani,H, Shahabi-Ghahfarrokhi, I & Pourata, R. (2020) Modification of hydrophilic properties of starch film by simultaneous use of oleic acid and UV ray.*Food Research, 29 (4),125-138*

4. Jahangir Esfahani, H., Shahabi-Ghahfarrokhi, I. (2018). A Review of the Methods for Modification of Hydrophilic Properties of Starch Based Biopolymers as a Biodegradable Food Packaging Material.*9(34),32-45*
5. Jahangir-Esfahani, H., Shahabi-Ghahfarrokhi, I & Pourata, R. (2020). Photochemical Modification of Starch-Oleic Acid Composite as a Biodegradable Film in Food Packaging.*Iranian Journal of Biosystem Engineering.51(3),643-654*
6. Ashton, H., & Fletcher, D. (1962). Development and use of color standards for egg yolks. *Poultry science*, *41*(6), 1903-1909. https://doi.org/10.3382/ps.0411903
7. Campos, A. d., Marconcini, J., Martins-Franchetti, S., & Mattoso, L. (2012). The influence of UV-C irradiation on the properties of thermoplastic starch and polycaprolactone biocomposite with sisal bleached fibers. *Polymer degradation and stability*, *97*(10), 1948-1955. https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2011.11.010
8. Díaz, O., Candia, D., & Cobos, Á. (2016). Effects of ultraviolet radiation on properties of films from whey protein concentrate treated before or after film formation. *Food Hydrocolloids*, *55*, 189-199. https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2015.11.019
9. Fei, P., Shi, Y., Zhou, M., Cai, J., Tang, S., & Xiong, H. (2013). Effects of nano- TiO2 on the properties and structures of starch/poly (ε- caprolactone) composites. *Journal of Applied Polymer Science*, *130*(6), 4129-4136. https://doi.org/10.1002/app.39695
10. Gennadios, A., Rhim, J., Handa, A., Weller, C., & Hanna, M. (1998). Ultraviolet radiation affects physical and molecular properties of soy protein films. *Journal of food science*, *63*(2), 225-228. https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.1998.tb15714.x
11. Ghanbarzadeh, B., & Almasi, H. (2011). Physical properties of edible emulsified films based on carboxymethyl cellulose and oleic acid. *International journal of biological macromolecules*, *48*(1), 44-49. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2010.09.014
12. Ghasemlou, M., Khodaiyan, F., Oromiehie, A., & Yarmand, M. S. (2011). Characterization of edible emulsified films with low affinity to water based on kefiran and oleic acid. *International journal of biological macromolecules*, *49*(3), 378-384. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2011.05.013
13. Goudarzi, V., & Shahabi-Ghahfarrokhi, I. (2017). Photo-producible and photo-degradable starch/TiO_2 bionanocomposite as a food packaging material: Development and characterization. *International journal of biological macromolecules*. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.08.058
14. Goudarzi, V., Shahabi-Ghahfarrokhi, I., & Babaei-Ghazvini, A. (2017). Preparation of ecofriendly UV-protective food packaging material by starch/TiO 2 bio-nanocomposite: Characterization. *International journal of biological macromolecules*, *95*, 306-313. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2016.11.065
15. Goudarzi, V., & Shahabi-Ghahfarrokhi, I. (2017). Production of starch film by photochemical reactions: Physicochemical characterization. *Food Research,26(3),519-530.*
16. Jamal Abadi, M., & Sarem Nejad, S. (2015). Investigation on the Physicochemical Properties of Ultrasound Treated Wheat Starch. *Food Science and Technology*, *13*(53), 127-136.
17. Kim, J. K., Jo, C., Park, H. J., & Byun, M. W. (2008). Effect of gamma irradiation on the physicochemical properties of a starch-based film. *Food Hydrocolloids*, *22*(2), 248-254. https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2006.11.010
18. Kovács, V., Gondor, O. K., Szalai, G., Majláth, I., Janda, T., & Pál, M. (2014). UV-B radiation modifies the acclimation processes to drought or cadmium in wheat. *Environmental and experimental botany*, *100*, 122-131. https://doi.org/10.1016/j.envexpbot.2013.12.019
19. Li, X.-M., Reinhoudt, D., & Crego-Calama, M. (2007). What do we need for a superhydrophobic surface? A review on the recent progress in the preparation of superhydrophobic surfaces. *Chemical Society Reviews*, *36*(8), 1350-1368. DOI:https://doi.org/10.1039/B602486F
20. Oleyaei, S, A., Ghanbarzadeh, B., Moayed, A, A., Poursani, P, & Khatamian, M. (2015). Preparation and Characterization of Nanostructural and Physicochemical Properties of Starch-TiO2 Biocomposite Films. *Innovative Food Technologies*. *2 (4),87-101*
21. Li, Y., Jiang, Y., Liu, F., Ren, F., Zhao, G., & Leng, X. (2011). Fabrication and characterization of TiO_2/whey protein isolate nanocomposite film. *Food Hydrocolloids*, *25*(5), 1098-1104. https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2010.10.006
22. Li, Z., Mi, L., Wang, P.-N., & Chen, J.-Y. (2011). Study on the visible-light-induced photokilling effect of nitrogen-doped TiO 2 nanoparticles on cancer cells. *Nanoscale research letters*, *6*(1), 356. https://doi.org/10.1186/1556-276X-6-356
23. Li, Z., Pan, X., Wang, T., Wang, P.-N., Chen, J.-Y., & Mi, L. (2013). Comparison of the killing effects between nitrogen-doped and pure TiO_2 on HeLa cells with visible light irradiation. *Nanoscale research letters*, *8*(1), 96. https://doi.org/10.1186/1556-276X-8-96
24. Linsebigler, A. L., Lu, G., & Yates Jr, J. T. (1995). Photocatalysis on TiO_2 surfaces: principles, mechanisms, and selected results. *Chemical reviews*, *95*(3), 735-758. https://doi.org/10.1021/cr00035a013

25. Linthorst, J. (2010). An overview: origins and development of green chemistry. *Foundations of chemistry*, *12*(1), 55-68. https://doi.org/10.1007/s10698-009-9079-4
26. Lv, J., Shen, Y., Peng, L., Guo, X., & Ding, W. (2010). Exclusively selective oxidation of toluene to benzaldehyde on ceria nanocubes by molecular oxygen. *Chemical communications*, *46*(32), 5909-5911. https://doi.org/10.1039/C0CC00777C
27. Mohanty, A., Misra, M., & Hinrichsen, G. (2000). Biofibers, biodegradable polymers and biocomposites: an overview. *Macromolecular materials and Engineering*, *276*(1), 1-24. https://doi.org/10.1002/(SICI)1439-2054(20000301)276:1<1::AID-MAME1>3.0.CO;2-W
28. Ojagh, S. M., Rezaei, M., Razavi, S. H., & Hosseini, S. M. H. (2010). Development and evaluation of a novel biodegradable film made from chitosan and cinnamon essential oil with low affinity toward water. *Food Chemistry*, *122*(1), 161-166. https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2010.02.033
29. Ozdemir, M., & Floros, J. D. (2004). Active food packaging technologies. *Critical reviews in food science and nutrition*, *44*(3), 185-193. https://doi.org/10.1080/10408690490441578
30. Shahabi-Ghahfarrokhi, I., & Babaei-Ghazvini, A. (2018). Using photo-modification to compatibilize nano-ZnO in development of starch-kefiran-ZnO green nanocomposite as food packaging material. *International journal of biological macromolecules*. *124*, 922-930. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.11.241
31. Shahabi-Ghahfarrokhi, I., Khodaiyan, F., Mousavi, M., & Yousefi, H. (2015). Effect of γ-irradiation on the physical and mechanical properties of kefiran biopolymer film. *International journal of biological macromolecules*, *74*, 343-350. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2014.11.038
32. Singh, J., Kaur, L., & McCarthy, O. (2007). Factors influencing the physico-chemical, morphological, thermal and rheological properties of some chemically modified starches for food applications—A review. *Food Hydrocolloids*, *21*(1), 1-22. https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2006.02.006
33. Sionkowska, A., Skopinska-Wisniewska, J., Planecka, A., & Kozlowska, J. (2010). The influence of UV irradiation on the properties of chitosan films containing keratin. *Polymer degradation and stability*, *95*(12), 2486-2491. https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2010.08.002
34. Slavutsky, A. M., & Bertuzzi, M. A. (2015). Formulation and characterization of nanolaminated starch based film. *LWT Food Science and Technology*, *61*(2), 407-413. https://doi.org/10.1016/j.lwt.2014.12.034
35. Tang, S., Zou, P., Xiong, H., & Tang, H. (2008). Effect of nano-SiO2 on the performance of starch/polyvinyl alcohol blend films. *Carbohydrate Polymers*, *72*(3), 521-526. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2007.09.019
36. Vargas, M., Albors, A., Chiralt, A., & González-Martínez, C. (2009). Characterization of chitosan–oleic acid composite films. *Food Hydrocolloids*, *23*(2), 536-547. https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2008.02.009
37. Wang, X.-Y., Mertz, D., Blanco-Andujar, C., Bora, A., Ménard, M., Meyer, F., Bégin-Colin, S. (2016). Optimizing the silanization of thermally-decomposed iron oxide nanoparticles for efficient aqueous phase transfer and MRI applications. *RSC Advances*, *6*(96), 93784-93793. DOI: 10.1039/C6RA18360C
38. Zhou, J., Wang, S., & Gunasekaran, S. (2009). Preparation and characterization of whey protein film incorporated with TiO2 nanoparticles. *Journal of food science*, *74*(7), N50-N56. https://doi.org/10.1111/j.1750-3841.2009.01270.x